

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-145394

(43)Date of publication of application : 13.11.1979

(51)Int.Cl.

C01B 25/10

(21)Application number : 53-053379

(71)Applicant : OTSUKA CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 04.05.1978

(72)Inventor : KINOSHITA TSUKURU
OGATA YUZURU
SUZUE MASAYOSHI

(54) PREPARATION OF PHOSPHAZEN OLIGOMER

(57)Abstract:

PURPOSE: NH_4Cl -dispersed, chlorination-inactive solvent is heated and a specified amount of PCl_3 and Cl_2 gas is introduced, whereby formed PCl_5 and NH_4Cl are reacted to produce phosphazen oligomer in high yield.

CONSTITUTION: NH_4Cl is dispersed into organic solvent inactive to chlorination, such as C_2Cl_4 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, and the suspension is heated to 100 to 200° C. Into the suspension, PCl_3 is dropped at a ratio of 0.07 to 0.003 mole/min per 1 mole of NH_4Cl , and at the same time Cl_2 is introduced at a rate of equal mole to PCl_3 . PCl_5 is first formed in the suspension, then it is reacted with NH_4Cl to produce phosphazen oligomer. The reaction is completed by further being refluxed for about 1 or 3 hours after Cl_2 is supplied. Oligomer yield is 93 to 99% relative to the supplied P.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—145394

⑪Int. Cl.²
C 01 B 25/10

識別記号 ⑬日本分類
15 E 1

庁内整理番号 ⑭公開 昭和54年(1979)11月13日
7508—4G

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

BEST AVAILABLE COPY

⑮ホスファゼンオリゴマーの製造法

徳島市川内町加賀須野463 大塚化学薬品株式会社徳島工場内

⑯特 願 昭53—53379

⑰発 明 者 鈴江正義

⑱出 願 昭53(1978)5月4日

徳島市川内町加賀須野463 大塚化学薬品株式会社徳島工場内

⑲発 明 者 木下造

⑳出 願 人 大塚化学薬品株式会社

徳島市川内町加賀須野463 大塚化学薬品株式会社徳島工場内

大阪市東区豊後町10

同 尾形譲

㉑代 理 人 弁理士 朝日奈宗太

明 細 書

1 発明の名称

ホスファゼンオリゴマーの製造法

2 特許請求の範囲

1 塩素化に不活性な有機溶媒中に塩化アンモニウムを仕込み、100～200℃に加熱した塩化アンモニウム分散液に三塩化リンを0.5～8000g/分の滴下速度で滴下し、かつ該三塩化リンの滴下量と等モルの割合となるように塩素ガスを0.26～4136g/分の供給速度で前記三塩化リンの滴下とともに前記分散液に供給せしめて該分散液中に順次五塩化リンを生成させ、該五塩化リンを前記塩化アンモニウムと反応させることを特徴とするホスファゼンオリゴマーの製造法。

2 塩化アンモニウムが粒径100～150μの粉末であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

3 塩素化に不活性な有機溶媒がテトラクロルエチレン、テトラクロルエタン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼン、キシレンまたはニトロベンゼンであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

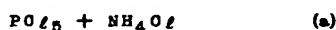
3 発明の詳細な説明

本発明はホスファゼンオリゴマーの製造法に関する。さらに詳しくは、塩素化に不活性な有機溶媒中に塩化アンモニウムを仕込み、100～200℃に加熱した塩化アンモニウム分散液に三塩化リンを0.5～8000g/分の滴下速度で滴下し、かつ該三塩化リンの滴下量と等モルの割合となるように塩素ガスを0.26～4136g/分の供給速度で前記三塩化リンの滴下とともに前記分散液に供給せしめて該分散液に順次五塩化リンを生成させ、該五塩化リンを前記塩化アンモニウムと反応させることにより、ホスファゼンオリゴマーが高収率でえられる改良されたホスファゼンオリゴマーの製造方法に関する。

ホスファゼンオリゴマーは一般に「無機ゴム」と称せられるホスファゼンポリマーの製造原料としてよく知られている。ホスファゼンポリマーの各種誘導体はプラスチック、ゴム、可塑剤、肥料などとしてその用途はきわめて広範である。とくに、ホスファゼンポリマーを用いてなるプラスチックは近年大きな社会問題となつてゐるプラスチックの難燃化や不燃化という点できわめて顕著な特徴を有しているために、その工業化が強く望まれている。

ホスファゼンオリゴマーは1834年にリービッヒがチン化リンアミド $\text{HP}(\text{NH}_2)_2$ を合成する目的で塩化アンモニウムと五塩化リンとを反応させたときに副生成物として見出された化合物である。その後ホスファゼンオリゴマーに関して多くの研究がなされたが、現在までにあきらかになつてゐるホスファゼンオリゴマーの代表的合成方法はつぎのごとくである。

(A) 五塩化リンを用いる方法



範圍で反応容器中に仕込み、用いる有機溶媒の沸点にて還流下で15~30時間反応せしめる方法であり、もう一つは塩化アンモニウムを有機溶媒に仕込んだ分散液に、あらかじめ前記有機溶媒と同じ有機溶媒を溶解させた五塩化リンの溶液を少量ずつ滴下して合成を完結させる方法である。後者の方法はホスファゼンオリゴマー、とくにホスファゼンポリマーの合成に必要な3量体および4量体を合成する際に見える不可避な副生成物である5~11量体の大環状化合物および直鎖状化合物 $(\text{HPOCl}_2)_n \cdot \text{POCl}_3$ が生成するのを少なくするための改良方法である。

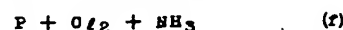
前者の方法については多くの研究がなされているが、いずれのばあいもホスファゼンオリゴマーの収率が30~40%と低く、工業化のための有効な製造方法とはなりえない。また後者の方法は前者の方法の低収率を改善したものであり、ホスファゼンオリゴマーの収率は50~60%と改善されるが、反応に際してあらかじめ五塩化リンを有機溶媒に80~90%の温度で溶解させる必



(B) 三塩化リンを用いる方法



(C) 白リンを用いる方法



(D) チン化リンを用いる方法



これら(A)~(D)の代表的な合成法において、(D)の(g)法および(h)法はいずれも爆発などの危険性がきわめて高いために工業化には適していない。

現在までにもつとも多く研究がなされた合成方法は(A)の(a)法の五塩化リンと塩化アンモニウムとを用いる合成方法である。かかる(A)の(a)法としては、大別して2種類の合成方法が知られている。その一つは反応当初から五塩化リンと塩化アンモニウムとをモル比で1:1.0~2.0の

要があり、さらにえられた五塩化リン溶液を滴下するに際して五塩化リン溶液の滴下径路をすべて前記温度条件下に保つ必要がある。そのため後者の合成方法も工業化のうえから充分に満足しうる方法ではない。

(A)の(b)法は NH_3 ガス導入管の閉塞および NH_3 ガス流量調節の困難さに加えて、さらにホスファゼンオリゴマーの収率が約20~30%と低いなどのために工業化のための有効な製造方法とはいえない。

(A)の(c)法は、反応に先立つてまず有機溶媒中にアンモニアガスおよび塩化水素ガスを送り込んで塩化アンモニウムを合成し、ついで五塩化リンを加えてホスファゼンオリゴマーを合成する方法であり、その目的とするところは前記オリゴマーの収率を高め、かつ反応時間を短縮させるために塩化アンモニウムの粒子を極力小さくすることにあるが、そのためにあらかじめ塩化アンモニウムを合成するのに必要な温度は、塩化アンモニウムの生成反応が発熱反応である

特開 昭54-145394 (3)

ことおよび塩化アンモニウムの粒子径の増大を防ぐために30℃以下であることが好ましく、そのため反応装置には冷却装置を必要とする。したがってかかる(c)法によつてホスファゼンモノマーを合成するばあいには冷却と加熱との相反する2段階の熱的操作を行なう必要があり、工業化に有用な方法とはいえない。

(B)の(a)法は前記(A)の(b)法と同様にアンモニアガス導入管の閉塞が生じるために、工業化に有用な方法とはいえない。

(B)の(d)法は、従来検討されてきた方法がいずれもあらかじめ三塩化リンを反応液中に仕込んでおく方法であり、かかる方法においては三塩化リンの沸点が約75℃と低いために反応温度である100℃以上にまで反応溶液の温度を昇温させることが困難であり、そのため反応の開始がスムーズに行ないえない。

また(c)の(d)法のばあいも、前記(B)の(a)法と同様にアンモニアガスを吹き込むことによる問題が生ずる。

した供給速度で塩素ガスを前記分散液に供給せしめて五塩化リンを順次生成せしめるときは、反応系中の五塩化リンの濃度が適量となり、結晶性ホスファゼンオリゴマーの3量体および4量体が高収率でえられ、かつ副生成物である線状ホスファゼンオリゴマーおよび大環状ホスファゼンオリゴマーの生成量が減少せられるという利点を有する。

本発明の方法において用いられる塩素化に不活性な有機溶媒としてはたとえばテトラクロルエチレン、テトラクロルエタン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼン、キシレンまたはニトロベンゼンなどがあげられる。

塩化アンモニウム分散液への三塩化リンの滴下速度は0.5～8000g/分の範囲にあるのが好ましい。滴下速度がかかる範囲より大なるときは副生成物の生成割合が多くなり、また小なるときは製造時間の短縮化のうえから、いずれも好ましくない。三塩化リンの滴下量は反応容器中に仕込まれる有機溶媒量および塩化アンモニウ

しかるに本発明者らは仮上の欠点を排除すべく鋭意研究を重ねた結果、塩素化に不活性な有機溶媒中に塩化アンモニウムを仕込み、100～200℃に加熱した塩化アンモニウム分散液に三塩化リンを0.5～8000g/分の滴下速度で滴下し、かつ該三塩化リンの滴下量と等モルの割合となるように塩素ガスを0.26～4136g/分の供給速度で前記三塩化リンの滴下とともに前記分散液に供給せしめて分散液中に順次五塩化リンを生成させ、該五塩化リンを前記塩化アンモニウムと反応させるときは、仮上の欠点を排除し、かつ製造時間の短縮化および反応生成物である結晶性ホスファゼンオリゴマーの高収率化を達成するというまったく新たな事実を見出し、本発明を完成するにいたつた。

かかる本発明の方法においては、反応系中の三塩化リン濃度および該三塩化リンと塩素ガスとから生成される五塩化リンの濃度が過剰にならないように、三塩化リンを塩化アンモニウム分散液に順次滴下し、かつその滴下速度に対応

量により決定される。すなわち有機溶媒は三塩化リン1部(重量部、以下同様)に対して0.1～10倍量、より好ましくは5～6倍容積とされる。また三塩化リンの総滴下量と塩化アンモニウムとのモル比は1:0.8～10、より好ましくは1:1.5とされる。本発明に用いられる塩化アンモニウムは粒径が約100～150μの粉末状であるのが、生成した五塩化リンとの反応をすみやかに行なわせるうえで好ましい。なおリン成分として三塩化リンを用いるときは、該三塩化リンが液体であるために取扱いがきわめて便利であり、また有機溶媒に対する仕込み量を増加させることによつて生産性が向上せられるという利点を有する。

かかる三塩化リンの滴下とともに、塩化アンモニウム分散液に供給される塩素ガスは、その供給速度が前記三塩化リンの滴下速度に対応し、前記塩化アンモニウム分散液中で順次五塩化リンを生成せしめることが必要とされる。そのため塩素ガスの供給速度は前記三塩化リンの滴下

特開昭54-145394(4)

量と等モルの割合となるように0.26~4136g/分とされる。なお本発明の方法においては、リン成分として白リンを用い、該白リンを塩素ガスとともに前記分散液に供給して三塩化リンを経て五塩化リンを生成せしめるとくしてもよい。

つぎに本発明の方法によつてホスファゼンオリゴマーを合成する反応順序を説明する。

選流冷却器、温度計、攪拌機、ガス吹込管および三塩化リン滴下器を設けたフラスコに塩素化に不活性な有機溶媒および塩化アンモニウムを仕込んでなる塩化アンモニウム分散液を温度100~200℃に加熱し、該温度を保ちながら三塩化リンを所定の滴下速度で順次滴下するとともに、該滴下速度に対応する所定の供給速度で塩素ガスを供給する。塩素ガスの供給後、さらに約1~3時間選流を行なつてホスファゼンオリゴマーの合成反応を完結する。かくして、仕込んだリンに対して93~99%の収率で反応生成物がえられる。

反応生成物は従来公知の方法により、石油エ

ーテルにより石油エーテル可溶性成分と不溶性成分とに分け、石油エーテル可溶性成分は石油エーテルをあらかじめ留去したのち、吸引濾過によりオイル状成分である大環状化合物5~11量体を分別することにより、結晶性成分であるホスファゼンオリゴマーの3量体および4量体が高収率でえられる。

つぎに実施例および比較例をあげて本発明の方法を説明する。

実施例 1

選流冷却器、温度計、攪拌機および三塩化リン滴下器を設けた1ℓフラスコにモノクロルベンゼン500mlおよび塩化アンモニウム36.5g(0.68モル)を仕込んで塩化アンモニウム分散液をえた。該分散液を温度130℃に加熱し、選流下で三塩化リン85.1gを0.89g/分の速度で96分間にわたつて滴下するとともに、同時に塩素ガス45.4gを0.47g/分の速度で96分間にわたつて供給した。三塩化リンおよび塩素ガスの供給後、さらに144分間選流(132℃)を行なつて反応を

完結した。

ついで吸引濾過して未反応の塩化アンモニウムを除去し、母液を10~20mmHgの減圧下にて温度30~40℃でモノクロルベンゼンを留去して反応生成物70.1gをえた。該反応生成物の三塩化リンを基準とした収率は97.7%であつた。このものを常法により分取した結果、反応生成物中の石油エーテル不溶性成分である線状ホスファゼンオリゴマーは13%であり、石油エーテル可溶性成分中の3および4量体の結晶性ホスファゼンオリゴマーとオイル状ホスファゼンオリゴマーとの割合は84.7:15.3であつた。

実施例 2

三塩化リンの滴下および塩素ガスの供給をそれぞれ0.47g/分および0.25g/分でそれぞれ180分間にわたつて行なつたほかは、実施例1と同様にして反応生成物70.6gをえた。このものの収率は98.3%であつた。反応生成物中の石油エーテル不溶性成分は11.0%であり、石油エーテル可溶性成分中の3および4量体の結晶性ホス

ファゼンオリゴマーとオイル状ホスファゼンオリゴマーとの割合は88.2:11.8であつた。

比較例 1

実施例1の比較例として、実施例1で用いたと同じフラスコにモノクロルベンゼン500ml、塩化アンモニウム36.5gおよび五塩化リン129.1gをそれぞれ仕込んでえた混合溶液を132℃の選流下で5時間反応させた。反応生成物の収率は65.1%であり、このうちほとんどが石油エーテル不溶性成分である線状ホスファゼンオリゴマーであつた。

比較例 2

反応時間を15時間としたほかは比較例1と同様にして反応生成物を90.0%の収率でえた。該反応生成物中の石油エーテル不溶性成分は45.0%であり、石油エーテル可溶性成分中の3および4量体の結晶性ホスファゼンオリゴマーとオイル状ホスファゼンオリゴマーとの割合は85:15であつた。

手 続 補 正 書 (自発)

適

昭和 53 年 7 月 8 日

特許庁長官 熊谷 善二 殿

1 事件の表示

昭和 53 年特許願第 53379 号

2 発明の名称

ホスファゼンオリゴマーの製造法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪市東区豊後町 10
 オオツカ カガヤクビン
 名 称 大塚化学薬品株式会社
 オオツカ イサオ
 代表者 大塚 公

4 代理人 〒530

住 所 大阪市北区東天満 1 丁目 40 番 14 新千代田ビル
 氏 名 (6522) 弁理士 朝 日 奈 宗 太
 電話 (06) 341-3014 (代)

5 補正の対象

- (1) 明細書の「特許請求の範囲」の欄 -
 (2) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6 補正の内容

- (1) 明細書の「特許請求の範囲」を別紙「補正された特許請求の範囲」のとおり補正する。
 (2) 明細書 2 頁下から 10~9 行および 8 頁 4~5 行においてそれぞれ「塩化アンモニウム分散液..... 0.5~8000g/分」とあるのをいずれも「塩化アンモニウム分散液に塩化アンモニウム 1 モルに対して三塩化リンを 0.07~0.003 モル/分」と補正する。
 (3) 同 2 頁下から 7~6 行および 8 頁 7~8 行においてそれぞれ「0.26~4186g/分の供給速度で」とあるのをいずれも削除する。
 (4) 同 9 頁 15~16 行の「0.5~8000g/分..... 好ましい」を「塩化アンモニウム 1 モルに対して三塩化リンの滴下速度は 0.07~0.003 モル/分、好ましくは 0.02~0.006 モル/分

の範囲である」と補正する。

- (5) 同 10 頁 6~7 行の「塩化アンモニウム..... 粉末状」を「塩化アンモニウムの粒径はとくに限定されないが、粒子が細粒」と補正する。
 (6) 同 11 頁 1~2 行の「となるように..... される」を「となるように供給される」と補正する。
 (7) 同 11 頁 3 行の「白リンを用い」を「白リン（なおここにいう白リンとは黄リンをも含む概念である）を用い」と補正する。
 (8) 同 12 頁 16 行の「0.89g/分の速度で」を削除する。
 (9) 同 12 頁 17 行の「0.47g/分の速度で」を削除する。

7 添付書類の目録

- (1) 補正された特許請求の範囲

1 通

補正された特許請求の範囲

- 1 塩素化に不活性な有機溶媒中に塩化アンモニウムを仕込み、100~200℃に加熱した塩化アンモニウム分散液に塩化アンモニウム 1 モルに対して三塩化リンを 0.07~0.003 モル/分の滴下速度で滴下し、かつ該三塩化リンの滴下量と等モルの割合となるように塩素ガスを前記三塩化リンの滴下とともに前記分散液に供給せしめて該分散液中に順次五塩化リンを生成させ、該五塩化リンを前記塩化アンモニウムと反応させることを特徴とするホスファゼンオリゴマーの製造法。
 2 塩素化に不活性な有機溶媒がテトラクロロエチレン、テトラクロロエタン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、キシレンまたはニトロベンゼンであることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載の方法。」

以 上

BEST AVAILABLE COPY